

JA 0103955
AUG 1980

<p>65903 C/38 A17 P73 (A18 AB2) TOYJ 02.02.79 TOYO SODA MFG KK *J5 5103-955 02.02.79-JA-010317 (08.08.80) 832b-27/32 C08j-07/04 Polyurethane coated moulding of polyethylene or ethylene copolymer - has good gloss finish and is used for automobile interior or exterior parts</p>	<p>A(4-G1D, 5-G1E1, 8-M1B, 12-81K, 12-87, 12-T4).</p>
<p>Coated moulding comprises forming primer with 0.5-50g /m², which consists of (i) 50-90 wt.% of ≥1 kind of high molecular polymer selected from polybutadiene, car- boxylated ethylene copolymer, ethylene-carboxylic acid graft copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, chloroprene rubber and styrene-butadiene block copoly- mer, and (ii) 10-50 wt.% of ≥1 kind of tackifier resin selected from aromatic type hydrocarbon resin, aliphatic type hydrocarbon resin, aromatic aliphatic copolymeric resin, rosin and rosin deriv. on a base material consist- ing of polyethylene, ethylene-ethyl acrylate copolymer or ethylene-vinyl acetate copolymer; and forming a polyure- thane coating film on its surface:(6pp57).</p>	<p>10-10-10</p>

19 日本国特許庁 (JP)

特許出願公開

12 公開特許公報 (A)

昭55-103955

Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

公開 昭和55年(1980)8月8日

B 32 B 27 32

7166-4F

B 32 B 27 40

7166-4F

C 08 J 7 04

7115-1F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

54 ポリエチレン又はエチレン共重合体の塗装成
型物

工業株式会社東京研究所内

72 発 明 者 藤木時男

綾瀬市早川2743番地1 東洋曹達

工業株式会社東京研究所内

21 特 願 昭54-10317

22 出 願 昭54(1979)2月2日

71 出 願 人 東洋曹達工業株式会社

72 発 明 者 大友寛二

新南陽市大字富田4560番地

綾瀬市早川2743番地1 東洋曹達

明 細 書

エチレン又はエチレン共重合体塗装成型物。

1 発明の名称

ポリエチレン又はエチレン共重合体の塗装成
型物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポリウレタン塗料による塗装を施し
たポリエチレン(以下P.E.と略す。)、エチレンエ
テルアクリレート共重合体(以下E.E.A.と略す。)
又はエチレン酢酸ビニル共重合体(以下E.V.A.と
略す。)成型物に関する。

2 特許請求の範囲

ポリエチレン、エチレンエテルアクリレート共
重合体又はエチレン酢酸ビニル共重合体からなる
基材上にポリブタジエン、カルボキシル化エチレ
ン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合
体、エチレン酢酸ビニル共重合体、クロロブレン
ゴム及びスチレンブタジエンブロック共重合体か
らなる群より選ばれた一種以上の高分子重合体
50~90重量%と芳香族系炭化水素樹脂、脂肪
族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合樹脂、ロ
ジン及びロジン誘導体からなる群より選ばれた一
種以上の結着性樹脂10~50重量%とからな
る0.5~5.0g/m²のプライマー層を形成し、かつ、
その上面にポリウレタン塗膜を形成してなるポリ

更に詳しくは、P.E.、E.E.A.又はE.V.A.からな
る基材上にポリブタジエン、カルボキシル化エチ
レン共重合体、E.V.A.、エチレンカルボン酸グラ
フト共重合体、クロロブレンゴム及びスチレンブ
タジエンブロック共重合体からなる群より選ばれ
た一種以上の高分子重合体と芳香族系炭化水素樹
脂、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合
樹脂、ロジン及びロジン誘導体からなる群より選
ばれた一種以上の結着性樹脂との混合物からな
るプライマー層を形成し、かつ、その上面にポリ
ウレタン塗膜を形成してなるポリエチレン、E.E.
A.又はE.V.A.の塗装成型物に関するものである。

(3)

一般にPE又はエチレン共重合体成型品に塗装、印刷等の二次加工を行うことは極めて困難である。そのため従来は成型に先立ちPE又はエチレン共重合体に顔料を練り込み、PE又はエチレン共重合体の着色を行っていた。

しかしこの方法では、微妙な色合の調整が困難であるという欠点があった。PE又はエチレン共重合体成型品の二次加工性を向上せしめる方法として、該成型品に化学的エッチング処理、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマジェット処理等の表面処理を施すことが提案されている。

しかしながら、かかる表面処理法は、高価な設備や煩雑な工程を必要としたり、処理しうる成型品の形状や大きさに制限があったり、均一な処理が困難であるなど種々の欠点があるため、殆んど実用化されていない。

そこで本発明者らは、上記従来技術の欠点を克服するため、まず、EVA成型品に塗装、印刷を施すためのポリブタジエン、カルボキシル化エチレン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合

(5)

EVA、EBA等のエチレン共重合体成型品に対しても塗装性、印刷性が良好であり塗装範囲が極めて広いのが特徴である。

更に、本発明のプライマーは、PE及びエチレン共重合体とスチレンブタジエンブロック共重合体、エチレンプロピレンゴム、ポリブタジエンの如き熱可塑性ゴムとの混合物中、PE及びエチレン共重合体を50重量%以上含む混合物の成型品に対しても塗装性、印刷性が良好である。

本発明の成型品の基材として用いられるPEは、低密度PE、高密度PEのいずれでも良い。

本発明の成型品の基材として用いられるEVAは、JIS K 6730によるメルトインデックスが0.1~50.0g/10分、JIS K 6730による酢酸ビニル含量が1~50重量%のものである。

本発明の成型品の基材として用いられるEBAは、ASTM D-1238によるメルトインデックスが0.1~50.0g/10分、エチルアクリレート含量が1~50重量%のものである。

これらのPE及びエチレン共重合体を用いた成型

特開昭55-103955(2)

品又はクロロブレンゴムを基材とする耐水性に優れたプライマーを開発し、先に特許を出願した(特願昭53-95029号)。

しかし、このプライマーはEVA成型品に対する密着性は良いが、PE成型品に対する密着性に劣り、そのためPE成型品に対する塗装は依然として困難であり、塗装範囲が限定されていた。

そのため、本発明者らは、PE成型品に塗装、印刷を施すためのプライマーを開発すべく、更に鋭意研究を重ねた。その結果、ポリブタジエン、カルボキシル化エチレン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合体、EVA、クロロブレンゴム及びスチレンブタジエンブロック共重合体のうち少なくとも一種の高分子重合体と芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合樹脂、ロジン及びロジン誘導体のうち一種以上の粘着性樹脂とを溶剤に溶解させることにより、目的とするプライマーが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

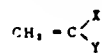
本発明のプライマーはPE成型品のみならず、

(6)

品としては種々の型物製品がある。これらの型物製品の製造は、射出法、プレス法、ブローモールド法、押出成型法、粉末成型法などによって行われる。

本発明に用いられるプライマーを形成する高分子重合体は、ポリブタジエン、カルボキシル化エチレン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合体、クロロブレンゴム、EVA、スチレンブタジエンブロック共重合体などが挙げられる。具体的には次に述べるものが好ましく用いられる。

すなわち、ポリブタジエンとしては、JIS K 6300によるムーニー粘度 ML_{1+} 、100℃が10~200のポリブタジエンゴム、ASTM D 1238によるメルトフローインデックス(150℃、2160g)が0.1~50.0g/10分のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエン樹脂、カルボキシル化エチレン共重合体としては、EVAにアクリル酸、無水マレイン酸のような α , β -不飽和カルボン酸および/又はその無水物と、一般式



(ただし、X、Yは異種または同種で、水素、塩素、アルキル基、アセトキシ基、カルボン酸エステル基からなる群から選ばれた置換基を示す。)を有する少なくとも一種のビニリデン塩化物を共重合することによって得られるもので、JIS K 0070-66 による酸価が1~500 mgKOH/gポリマー、JIS K 6730 によるメルトインデックス0.1~500 g/10分のもの、エチレンカルボン酸グラフト共重合体としてはポリエチレンにアクリル酸、無水マレイン酸のような α 、 β 不飽和カルボン酸および/又はその無水物をグラフト共重合することによって得られるもので、ASTM D 1238 によるメルトインデックスが0.1~500 g/10分、JIS K 0070 による酸価が1~500 mgKOH/gポリマーのもの、クロロブレンゴムとしては通常のクロロブレンゴム及びクロロブレンとスチレン、イソブレン、アクリロニトリルなどの共重合体でムーニー粘度 ML_{1+1} 、100℃が10~200のもの、

ビマとしては、JIS K 6730 によるメルトイ

ロジンとは、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンである。ロジン誘導体とは、水添ロジン、重合ロジン、ロジンポリオールエステル、不均化ロジン、水添ロジンポリオールエステル、重合ロジンポリオールエステルなどのロジン変性物である。

プライマーを形成する当該高分子重合体と粘着性樹脂との割合は、高分子重合体50~90重量%好ましくは65~75重量%、粘着性樹脂10~50重量%好ましくは25~35重量%が適当である。高分子重合体が90重量%を超えたり、50重量%未満ではPEに対する密着性がなくなり好ましくない。

プライマー中必要に応じて、PE及びエチレン共重合体の静電気による巻装時のごみの付着防止のため帯電防止剤を添加しても良い。

PE及びエチレン共重合体にプライマー層を形成する方法としては、プライマーを加熱溶解し、ホットノルトアブリケーターを用いて塗布する方法とか、プライマーをエマルジョン化し、はけ、ス

ンデックスが10~600 g/10分、JIS K 6730 による酢酸ビニル含量が20~80重量%のもの、スチレンブタジエンブロック共重合体としては、ASTM D 1238 によるメルトインデックス条件D (200℃、5 kg) が0~50 g/10分のものである。

本発明に用いられるプライマーを形成する粘着性樹脂は、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合樹脂、ロジン、ロジン誘導体などが挙げられる。

芳香族系炭化水素樹脂とは、石油のC₉留分の芳香族オレフィン、ジオレフィンを重合して得られる石油樹脂である。

脂肪族系炭化水素樹脂とは、石油のC₉留分の脂肪族オレフィン、ジオレフィンを重合して得られる石油樹脂である。

芳香族脂肪族共重合樹脂とは、石油のC₉留分の脂肪族オレフィン、ジオレフィンとC₁₀留分の芳香族オレフィン、ジオレフィンを共重合して得られる石油樹脂である。

ブレーなどの方法で塗布するなどいろいろな方法があるが、プライマーを溶剤に溶解せしめ、はけ塗り、スプレー塗装などにより塗布するのが一般的である。

プライマーを溶解せしめる溶剤としては、プライマーを形成する高分子重合体及び粘着性樹脂を溶解せしめるものなら特定しなくとも良いが、トルエン、キシレン及びミネラルスピリットなどが当該高分子重合体及び粘着性樹脂に対する溶解性、耐候性から好ましい。

次に、ポリウレタン塗料としては、1液型、2液型、常温硬化型、加熱硬化型のいずれでも良いが、PE、エチレン共重合体の柔軟性についていかなるほど硬いものは好ましくない。また、加熱硬化型の場合は、PE及びエチレン共重合体の耐熱性に限度があるため70~90℃以下で硬化するものが好ましい。

本発明におけるプライマー層の厚みは、0.5~5.0 g/m² 好ましくは2~2.0 g/m² が適当である。プライマーの塗布量が0.5 g/m² 未満ではプライマ

への付着強度が弱く、また、プライマーの均一な塗布が困難となるため、P.E.、エチレン共重合体及びポリウレタン塗料との密着性が悪くなる傾向を生ずるからである。また、プライマーの塗布量が50 g/m²を超えると、はけ塗り、スプレー塗装などによりプライマーを塗布する場合、プライマーの乾燥のため、プライマーの均一な塗布が困難となることがある。

P.E.及びエチレン共重合体成型品に本発明のプライマー処理をし、ウレタン塗装を施したものはP.E.及びエチレン共重合体成型品との密着性に優れ、元気がよく、美しい外観を与える。また、ウレタン塗装を施したP.E.及びエチレン共重合体成型品は、バンパーサイト及び尻受けシートなどの自動車用部品、雑貨、屋内外部品、玩具用素材、レジャー用品などとして好適に利用される。

以下、本発明の成型物の製造例を実施例として示す。

次に、2液熱硬化型ウレタン塗料（主剤ユーラック2375U、硬化剤ユーラックPU-614、東洋化学工業株式会社製、主剤100重量部に対し硬化剤50重量部配合）を用いスプレー塗装し、室温で20分間乾燥した。乾燥後70℃にて4時間加熱硬化し、JIS D 0202、B.11によるゴバン目試験を行った。その結果を第1表に示す。

実施例2

EVA（メルトインデックス50 g/10分、酢酸ビニル含量30重量%）の存在下、塩化ビニル/無水マレイン酸/アクリル酸を共重合することによって得た無エチレン酢酸ビニル共重合体成分85重量%、塩化ビニル成分2重量%からなるメルトインデックス11 g/10分、酸価42 mg KOH/gのカルボキシル化エチレン共重合体7 gと芳香族脂肪族共重合樹脂（商品名トーホーハイレジン90、東邦石油樹脂株式会社製）5 gを90 gのトルエンと100 gのキシレンに溶解しプライマーとした。このプライマーをトルエンで処理した低密度P.E.

実施例1

EVA（メルトインデックス75 g/10分、酢酸ビニル含量40重量%、商品名ウルトラセン760、東洋曹達工業株式会社製）7 gと芳香族脂肪族共重合樹脂（商品名トーホーハイレジン90、東邦石油樹脂株式会社製）5 gを90 gのトルエンに溶解しプライマーとした。

このプライマーをトルエンで処理した低密度P.E.射出成型板、200×100 mm×150 mm（メルトインデックス15 g/10分、密度0.918、商品名ベトロセン350、東洋曹達工業株式会社製）及びEVA射出成型板200×100 mm×150 mm（メルトインデックス7 g/10分、酢酸ビニル含量6重量%、商品名ウルトラセン536、東洋曹達工業株式会社製）及びEVAプレス成型板200×100 mm×100 mm（メルトインデックス13 g/10分、エチルアクリレート含量8重量%、商品名DPDJ-8026日本ユニカー株式会社製）にそれぞれはけ塗りをし70℃で20分間乾燥した。乾燥後プライマーの塗布厚を測定したところ、5 g/m²であった。

P.E.射出成型板200×100 mm×150 mm（メルトインデックス13 g/10分、密度0.957、商品名中部ポリエチレン2000、中部ケミカル株式会社製）及びEVA射出成型板100×100 mm×100 mm（メルトインデックス15 g/10分、酢酸ビニル含量20重量%、商品名ウルトラセン631、東洋曹達工業株式会社製）及びEVA射出成型板200×100 mm×100 mm（メルトインデックス20 g/10分、エチルアクリレート含量18重量%、商品名DPDJ-9169、日本ユニカー株式会社製）にそれぞれスプレー塗装し、70℃で20分間乾燥した。乾燥後プライマーの塗布厚を測定したところ15 g/m²であった。

次に実施例1と同様にウレタン塗装をし、加熱硬化した後、JIS D 0202によるゴバン目試験を行った。その結果を第1表に示す。

実施例3

シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン樹脂（メルトインデックス3 g/10分、商品名JSR

39810, 日本合成ゴム製) 6g と芳香族系
 炭化水素樹脂 (商品名 ベトコール P-110,
 東洋精造工業製) 2g と水添ロジングリセリン
 ニステル (商品名 エステルガム H, 荒川化学製) 3g
 を 90g のトルエンに溶かしプライマーとし
 た。このプライマーを実施例 2 と同様に高密度 P
 E, EVA, EEA 成型板にはけ塗りし 70℃で
 20 分間乾燥した。乾燥後プライマーの塗布厚を
 測定したところ 20 g/m² であった。

次に、実施例 1 と同様にウレタン塗装をし、加
 熱硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試験
 を行った。その結果を第 1 表に示す。

実施例 4

クロロブレンゴム (ムーニー粘度 ML₁₊₁, 100C
 50, 商品名 スカイブレン R-22, 東洋精造工
 業製) 7g と芳香族脂肪族共重合樹脂 (商品名
 トーホーハイレジン 90, 東邦石油樹脂製) 2
 g とゴムロジン 1g をトルエン 90g に溶かしプ
 ライマーとした。このプライマーを実施例 1 と同

様に熱硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目
 試験を行った。その結果を第 1 表に示す。

比較例 1

実施例 1 の低密度 PE, EVA, EEA にプ
 ライマーをなし直接実施例 1 のウレタン塗料を塗装
 加熱硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試
 験を行った。その結果を第 1 表に示す。

比較例 2

EVA (メルトインデックス 75 g/10 分,
 酢酸ビニル含量 40 重量%, 商品名 ウルトラセン
 760, 東洋精造工業製) 7g とテルペン樹脂
 (商品名 YB レジン PE-1150, 安原油脂工業製)
 3g をトルエン 90g に溶解しプライマーとし
 た。このプライマーを実施例 1 の低密度 PE に
 実施例 1 と同様に塗布した。

次に実施例 1 と同様にウレタン塗装をし、加熱
 硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試験を
 行った。その結果を第 1 表に示す。

様の低密度 PE, EVA, EEA 成型板にはけ塗
 りし、70℃で 20 分間乾燥した。乾燥後プ
 ライマーの塗布厚を測定したところ 20 g/m² であった。

次に、実施例 1 と同様にウレタン塗装をし、加
 熱硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試験
 を行った。その結果を第 1 表に示す。

実施例 5

EVA (メルトインデックス 400 g/10 分,
 酢酸ビニル含量 28 重量%, 商品名 ウルトラセン
 722, 東洋精造工業製) 7g と芳香族脂肪族
 共重合樹脂 (商品名 トーホーハイレジン 90) 2
 g と水添ロジンペンタエリスリトールエステル
 (商品名 エステルガム HP, 荒川化学製) 1g
 を 90g のトルエンと 100g のキシレンに溶解
 しプライマーとした。このプライマーを実施例 2
 と同様に高密度 PE, EVA, EEA 成型板にス
 プレー塗装し、70℃で 20 分間乾燥した。乾燥
 後プライマーの塗布厚を測定したところ 10 g/m²
 であった。次に実施例 1 と同様にウレタン塗装を

比較例 3

比較例 2 の EVA 7g とローメチルステレンビ
 ニルトルエン共重合体 (商品名 ビコテックス LC,
 エッソ化学製) 3g をトルエン 90g に溶解し
 プライマーとした。このプライマーを実施例 2 の
 高密度 PE に実施例 1 と同様に塗布した。

次に実施例 1 と同様にウレタン塗装をし加熱硬
 化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試験を
 行った。その結果を第 1 表に示す。

比較例 4

実施例 4 のクロロブレンゴム 9.5g と芳香族脂
 肪族共重合樹脂 0.5g をトルエン 90g に溶かし、
 プライマーとした。このプライマーを実施例 1 の
 低密度 PE に実施例 4 と同様に塗布した。

次に実施例 1 と同様にウレタン塗装をし、加熱
 硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試験を
 行った。その結果を第 1 表に示す。

比較例 5

実施例 3 のシンジオタクチック-1,2-ポリブ
タジエン樹脂 1 g と芳香族系炭化水素樹脂 9 g を
90 g のトルエンに溶かしプライマーとした。
このプライマーを実施例 2 の高密度 P E に実施例
2 と同時に塗布した。

次に実施例 1 と同時にウレタン塗装をし、加熱
硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試験を
行った。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 ゴバン目試験

板塗布面		P E	E V A	E E A
実施例	1	100/100	100/100	100/100
"	2	100/100	100/100	100/100
"	3	100/100	100/100	100/100
"	4	100/100	100/100	100/100
"	5	100/100	100/100	100/100
比較例	1	0/100	0/100	0/100
"	2	0/100		
"	3	0/100		
"	4	0/100		
"	5	0/100		

注) 実施例および比較例における試験方法は、下

記の如くである

ゴバン目試験:

JIS D 0202 8.11. 1 種による $\sim/100$

の A はゴバン目塗膜剥離数を示す。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.